

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호

10-2003-0013700

Application Number

출 원 년 월 일 Date of Application 2003년 03월 05일

MAR 05, 2003

출 원 Applicant(s) 인 :

엘지전자 주식회사 LG Electronics Inc.



2004 년 03 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER





【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0005

【제출일자】 2003.03.05 【국제특허분류】 C09K11/06

【발명의 명칭】 유기 전계 발광 소자

【발명의 영문명칭】 organic electroluminescence device

【출원인】

【명칭】 엘지전자 주식회사

【출원인코드】 1-2002-012840-3

【대리인】

【성명】 김용인

【대리인코드】 9-1998-000022-1

【포괄위임등록번호】 2002-027000-4

【대리인】

【성명】 심창섭

【대리인코드】 9-1998-000279-9

【포괄위임등록번호】 2002-027001-1

【발명자】

【성명의 국문표기】 이경훈

【성명의 영문표기】 LEE, Kyung Hoon

【주민등록번호】 740113-1673711

【우편번호】 151-080

【주소】 서울특별시 관악구 남현동 602-165 308호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 서정대

【성명의 영문표기】 SEO, Jeong Dae

【주민등록번호】 721009-1768121



1020030013700

출력 일자: 2004/3/18

【우편번호】 427-070

【주소】 경기도 과천시 주암동 66-8 301호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김희정

【성명의 영문표기】 KIM,Hee Jung

【주민등록번호】 710222-2821812

【우편번호】 137-130

【주소】 서울특별시 서초구 양재동 16-37 2층 203호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 오형윤

【성명의 영문표기】 OH, Hyoung Yun

【주민등록번호】 690828-1030917

【우편번호】 156-091

【주소】 서울특별시 동작구 사당1동 1016-24

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박춘건

【성명의 영문표기】 PARK,Chun Gun

【주민등록번호】 770208-1177412

【우편번호】 151-022

【주소】 서울특별시 관악구 신림12동 587-30호 101호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김명섭

【성명의 영문표기】KIM, Myung Seop【주민등록번호】681228-1350921

【우편번호】 137-784

【주소】 서울특별시 서초구 우면동 코오롱아파트 102-308

【국적】 KR

【심사청구】 청구

1020030013700

출력 일자: 2004/3/18

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의

한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

김용인 (인) 대리인

심창섭 (인)

【수수료】

【기본출원료】

면

29,000 원

【가산출원료】

12 면

12,000 원

【우선권주장료】

0 건

20

0 원

【심사청구료】

11 항

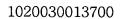
461,000 원

【합계】

502,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통



【요약서】

[요약]

본 발명은 녹색 발광 물질로 색순도가 우수한 물질을 사용하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 발광층을 포함하고, 이 발광층의 녹색 발광물질이 하기 화학식 1로 나타내어지는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

화학식 1

【색인어】

녹색 발광 물질, 유기 전계 발광 소자, 색순도

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 전계 발광 소자{organic electroluminescence device}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

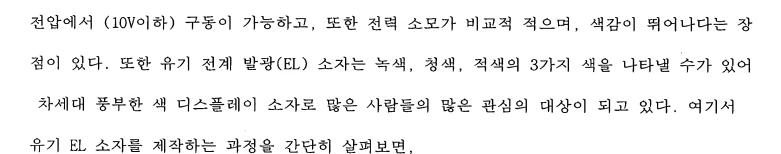
본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 특히 유기발광층의 녹색 발광 물질로서 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

<2>【화학식 1】

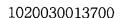
$$\begin{array}{c|c} A_1 & & & \\ A_2 & & & \\ \end{array}$$

최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는 데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED) 라고도 불리는 유기 전계 발광 소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.

4 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휠 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계 발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은



- (1) 먼저, 투명기판 위에 양극 물질을 입힌다. 양극 물질로는 흔히 ITO(indium tin oxide)가 쓰인다.
- (2) 그 위에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 입힌다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 입힌다.
- <7> (3) 그런 다음 정공수송층(HTL:hole transport layer)을 도입한다. 이러한 정공수송층으로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-
- ^8> naphthyl)-N-phenthylamino]-biphenyl(NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 입힌다.
- (4) 그 위에 유기발광충 (organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 불순물(dopant)을 첨가한다. 녹색(green) 발광의 경우 흔히 유기발광층으로 트리스(8-하이드록시퀴 놀레이트)알루미늄(Alq₃)(tris(8-hydroxy-quinolatealuminum)을 두께 30~60nm 정도 증착하며 불순물(dopant)로는 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Meth ylquinacridone)를 많이 쓴다.
- (5) 그 위에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EI L: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 아니면 전자주입운송층을 형성한다. 녹색(green) 발광의 경우 상기(4)의 Alq3가 좋은 전자수송능력을 갖기 때문에 전자 주입/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.
- <11> (6) 다음 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 덧 씌우게 된다.



<13> 상기 물질들은 에너지 준위들이 형성되게 되며 이에 따라 EL에서 장파장 빛이 나타나 색 순도를 떨어뜨리는 문제를 안고 있으며 도핑(doping)농도가 클수록 이 현상이 더 크게 나타나는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

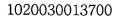
따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 녹색발광 물질로 새로운 물질을 합성하여 녹색의 색순도가 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

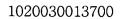
상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 음극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/양극으로 구성되는 일반적인 유기 전계 발광 소자에 있어서, 아래의 구조를 가지는 물질을 발광물질로 사용하는 것을 특징으로 한다.

<16> 화학식 1

<17>



- 상기 식에서 A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 방향족 그룹, 이형고
 리 그룹, 지방족 그룹, 수소로부터 선택된다.
- <19> 상기 화학식 1의 물질이 함유된 발광층은 화학식 1의 물질 단독으로 형성될 수 있거나한 가지 이상의 다른 물질과 혼합되어 2가지 이상의 물질로 형성될 수 있으며, 2 가지 이상의물질로 형성된 발광층의 경우에는 총 중량을 기준으로 화학식 1의 물질의 질량%는 0.1질량% 내지 90질량%가 된다.
- 상기 발광층으로 함께 혼합하여 사용되는 물질은 치환되거나 치환되지 않은 퓨즈드 아로마틱 컴파운드(fused Aromatic compounds)로부터 선택될 수 있고, 이 퓨즈드 아로마틱 컴파운드가 나프탈렌(naphthalene),안트라센(anthracene),페난트렌(phenanthrene),트라이페닐렌(triphenylene),파이렌(pyrene),퍼릴렌(perylene),퀴놀린(quinoline),페난트롤린(phenanthroline) 및 아크리돈(acridone)으로부터 선택될 수 있다.
- 또한, 상기 퓨즈드 아로마틱 컴파운드의 치환기는 아릴(aryl),아릴알릴 (arylallyl),알 릴(allyl),알킬(alkyl),알콕시(alkoxy),아릴옥시(aryloxy) 및 아릴아미노(arylamino) 그룹으로부터 선택될 수 있고, 각각 독립적으로 메틸(methyl),에틸(ethyl),프로필(propyl),아이소프로필(i-propyl),뷰틸(t-butyl),사이클로헥실(cyclohexyl),페닐(phenyl),바이페닐(biphenyl),파이리디닐(pyridyl),나프틸(naphthyl),안트릴(anthryl),페난트릴(phenanthryl),파이렌일(pyrenyl),퍼릴렌일(perylenyl),퀴놀린(quinoline),아이소퀴놀린(isoquinoline),플로렌(fluorene),터페닐(terphenyl),바이닐(vinyl),메톡시(methoxy),에톡시(ethoxy),프로폭시(propoxy),뷰톡시(butoxy),페녹시(phenoxy),톨리옥시(tolyoxy),다이페닐아미노(diphenylamino),다이메틸아미노(dimethylamino)로부터 선택될 수 있다.

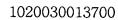


- <22>
 상기의 화학식에서 치환되거나 치환되지 않은 A₁과 A₂는 페닐, 바이페닐(biphenyl), 파이리디닐(pyridyl),나프틸(naphthyl),퀴놀린(quinoline),아이소퀴놀린(isoquinoline), 플로렌 (fluorene), 터페닐(terphenyl), 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필등으로부터 선택될 수 있다
- 생기 A₁과 A₂의 치환기는 아릴(aryl), 아릴옥시(aryloxy), 알콕시(alkoxy), 알킬 (alkyl), 알킬아미노(alkylamino), 하이드록실(hydroxyl), 아미노(amino), 할로겐(halogen), 카보닐(carbonyl), 아마이드(amide), 알킬실릴(alkylsilyl), 아릴실릴(arylsilyl), 카복실 (carboxylic)그룹으로부터 선택될 수 있고, 각각 독립적으로 페닐, 페녹시(phenoxy), 톨리옥시 (tolyoxy), 바이닐(vinyl), 알데하이드(aldehyde), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필 (propyl), 아이소프로필(i-propyl), t-뷰틸(t-butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 다이페닐아미노 (diphenylamino), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 프로폭시(propoxy), 뷰톡시(butoxy), 다이 메틸아미노(dimethylamino), 트라이메틸실릴(trimethylsilyl), 트라이페닐실릴 (triphenylsilyl), 불소, 염소로부터 선택될 수 있다.
- 상기 A₁과 A₂의 치환기는, 특히, 화학식 2와 같은 구조를 갖는 작용기에서 선택될 수 있
 다.



<25> 【화학식 2】

<26> 상기 녹색 발광 물질은 다음의 화학식 3 중 어느 하나이다.



<27> 【화학식 3】



<29>

$$G-15$$
 $G-16$
 $G-16$
 $G-16$
 $G-18$
 $G-18$
 $G-19$
 $G-20$
 $G-21$
 $G-21$
 $G-22$

<30>

<31>

$$G-29$$
 $G-30$
 $G-30$
 $G-30$
 $G-30$
 $G-30$



<32>

$$G$$
-35 G -36 G -37 G -38 G -39 G -40

$$G-41$$
 $G-42$

- <34>본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서 녹색 발광 물질로 사용되는 N,N'-다이-나프탈레-2-닐-N,N'-다이-p-톨릴-안트라센-9,10-다이아민(N,N'-Di-naphthalen-2-yl-N,N'-di-p-tolyl-anthracene-9,10-diamine)은 다음과 같이 합성된다.
- <35> 1)N,N,N',N'-테트라페닐-안트라센-9,10-다이아민
 (N,N,N',N'-Tetraphenyl-anthracene-9,10-diamine)의 합성.

<36>

<37> 먼저 2구 둥근 바닥 플라스크에 9,10-다이브로로안트라센(3g, 0.0089mol), 다이페닐아민 (3.78g, 0.022mol),

BINAP[2,2'-비스(다이페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸](2.2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bina phthyl])(0.055g, 15mol), Pd(OAc)₂[팔라듐(॥)아세테이트](0.02g, 15mol)과 NaOtBu[소듐 t-뷰톡사이드](Sodium tert-butoxide)(3.4g, 0.036mol)를 톨루엔(100mL)에 녹인 후 24시간 reflux를 한다. 반응이 종결되면, 둥근 바닥 플라스크를 냉각시키고, 반응 용매인 톨루엔 60mL를 제거한 후 여기에 메탄올(100mL)를 첨가하면 침전물이 생기게 된다. 이것을 여과시키면 원하는 N,N,N',N'-테트라페닐-안트라센-9,10-다이아민(3.56g, 78%)의 노란색 고체를 얻을 수 있다.

<38> 2)N,N'-다이페닐-N,N'-다이-m-톨릴-안트라센-9,10-다이아민(N,N'-Diphenyl-N,N'-di-m
-tolyl-anthracene-9,10-diamine)의 합성

<39>

2구 둥근 바닥 플라스크에 9,10-다이브로모안트라센(3g, 0.0089mol), 페닐-m-톨릴-아민 (4.09g, 0.022mol), BINAP(0.052g, 1%mol), Pd(0AC)₂(0.02g, 1% mol)과 NaO^tBu(3.4g, 0.036mol)를 톨루엔(100mL)에 녹인 후 24시간 reflux를 한다. 반응이 종결되면, 둥근 바닥 플라스크를 냉각시키고, 반응 용매인 톨루엔을 제거한 후 물과 메틸렌 클로라이드를 사용하여 추출하고 MgSO₄로 물을 제거하고 메틸렌 클로라이드를 감압으로 제거하고 메틸렌 클로라이드를



사용하여 silica gel short column을 하고 메탄올을 사용하여 침전이 생기면 이것을 여과하여 노란색 고체인 N,N'-다이페닐-N,N'-다이-m-톨릴-안트라센-9,10-다이아민(3.52g, 73%)을 얻을 수 있다.

<41> 3)N,N'-다이-나프탈레-2-닐-N,N'-다이-p-톨릴-안트라센-9,10-다이아민
(N,N'-Di-naphthalen-2-yl-N,N'-di-p-tolyl-anthracene-9,10-diamine)의 합성

Br + Pd(OAc)₂
BINAP
NaO'Bu
Toluene

2구 등근 바닥 플라스크에 9,10-다이브로모안트라센(3g, 0.0089mol), 나프탈레-2-닐-p-톨릴-아민(5.21g, 0.022mol), BINAP(0.052g, 1%mol), Pd(0AC)₂(0.02g, 1% mol)과 NaO^tBu(3.4g, 0.036mol)를 톨루엔(100mL)에 녹인 후 24시간 reflux를 한다. 반응이 종결되면, 등근 바닥 플라스크를 냉각시키고, 반응 용매인 톨루엔을 제거한 후 물과 메틸렌 클로라이드를 사용하여 추출하고 MgSO₄로 물을 제거하고 메틸렌 클로라이드를 감압으로 제거하고 메틸렌 클로라이드를 사용하여 silica gel short column을 하고 메탄올을 사용하여 침전이 생기면 이것을 여과하여 노란색 고체인 N,N'-다이-나프탈레-2-닐-N,N'-다이-p-톨릴-안트라센-9,10-다이아민(3.95g, 69%)을 얻을 수 있다.

<44> 이하, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 바람직한 양태를 실시예로 설명한다.

<45> <u>실시예</u>

<42>

<47>

HOST-1

- (48) 1) 불순물로 G-2을 사용하여 1mA의 전류를 흘려주었을 때 1527cd/m²을 얻었고, 이때 CIE 는 x=0.220, y=0.555이었다.
- 2) 불순물로 G-3을 사용하여 1mA의 전류를 흘려주었을 때 1445cd/m²을 얻었고, 이때 CIE 는 x=0.254, y=0.619이었다.
- <50> 3) 불순물로 G-32를 사용하여 1mA의 전류를 흘려주었을 때 1441cd/m²을 얻었고, 이때 CIE는 x=0.297, y=0.615이었다. 여기서, CuPC, NPB, Alq3 의 구조식은 다음 화학식 4와 같다.

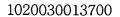
<51> 【화학식 4】

Alq₃

<52> 상기에서 알 수 있는 바와 같이,

【발명의 효과】

<53> 본 발명은 유기발광체의 녹색발광물질로서 상기와 같이 색순도가 높은 화합물을 사용함으로써 녹색의 색순도가 높은 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 발광층을 포함하는 유기전계 발광소자로서, 상기 발광층의 녹색 발광물질이 하기의 화학식 1로 나타내어지는 유기 전계 발광소자.

화학식 1

(상기 식에서 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 방향족 그룹, 이형 고리 그룹, 지방족 그룹, 수소로부터 선택된다.)

【청구항 2】

제 1 항에 있어서.

화학식 1의 물질이 함유된 발광층이 화학식 1의 물질 단독으로 형성될 수 있고, 또는 한가지 이상의 다른 물질과 혼합되어 2가지 이상의 물질로 형성될 수 있으며, 2가지 이상의 물질로 형성된 발광층의 경우에는 총 질량을 기준으로 화학식 1의 물질의 질량%가 0.1 내지 90 질량%인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

발광층으로서 상기 화학식 1의 물질과 함께 혼합하여 사용되는 물질이 치환되거나 치환되지 않은 퓨즈드 아로마틱 컴파운드(fused Aromatic compounds)인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

치환되거나 치환되지 않은 퓨즈드 아로마틱 컴파운드가 나프탈렌(naphthalene),안트라센(anthracene),페난트렌(phenanthrene),트라이페닐렌 (triphenylene),파이렌(pyrene),퍼릴렌(perylene),퀴놀린(quinoline),페난트롤린 (phenanthroline) 및 아크리돈(acridone)으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 5】

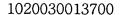
제 4 항에 있어서.

퓨즈드 아로마틱 컴파운드의 치환기가 아릴(aryl), 아릴알릴(arylallyl), 알릴(allyl), 알킬(alkyl),알콕시(alkoxy),아릴옥시(aryloxy),알킬아미노(alkyamino) 및 아릴아미노 (arylamino)그룹으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

퓨즈드 아로마틱 컴파운드의 치환기가 각각 독립적으로 메틸(methyl),에틸 (ethyl),프로필(propyl),아이소프로필(i-propyl),뷰틸(t-butyl),사이클로헥실(cyclohexyl),페닐(phenyl),바이페닐(biphenyl),파이리디닐(pyridyl),나프틸(naphthyl),안트릴(anthryl),페난트릴



(phenanthryl), 파이렌일(pyrenyl), 퍼릴렌일(perylenyl), 퀴놀린(quinoline), 아이소퀴놀린 (isoquinoline), 플로렌(fluorene), 터페닐(terphenyl), 바이닐(vinyl), 메톡시(methoxy), 에톡시 (ethoxy), 프로폭시(propoxy), 뷰톡시(butoxy), 페녹시(phenoxy), 톨리옥시(tolyoxy), 다이페닐아미노(diphenylamino), 다이메틸아미노(dimethylamino)그룹으로부터 선택되는 유기 전계 발광소자.

출력 일자: 2004/3/18

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

치환되거나 치환되지 않은 A₁ 및 A₂가 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 파이리디닐 (pyridyl),나프틸(naphthyl),퀴놀린(quinoline),아이소퀴놀린(isoquinoline),플로렌 (fluorene),터페닐(terphenyl),메틸(methyl),에틸(ethyl),프로필(propyl) 및 아이소프로필 (i-propyl)로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

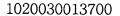
【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

A₁ 및 A₂의 치환기가 아릴(aryl), 아릴옥시(aryloxy), 알콕시(alkoxy), 알킬(alkyl), 알 킬아미노(alkylamino), 하이드록실(hydroxyl), 아미노(amino), 할로겐(halogen), 카보닐 (carbonyl), 아마이드(amide), 알킬실릴(alkylsilyl), 아릴실릴(arylsilyl) 및 카복실 (carboxylic)그룹으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서.



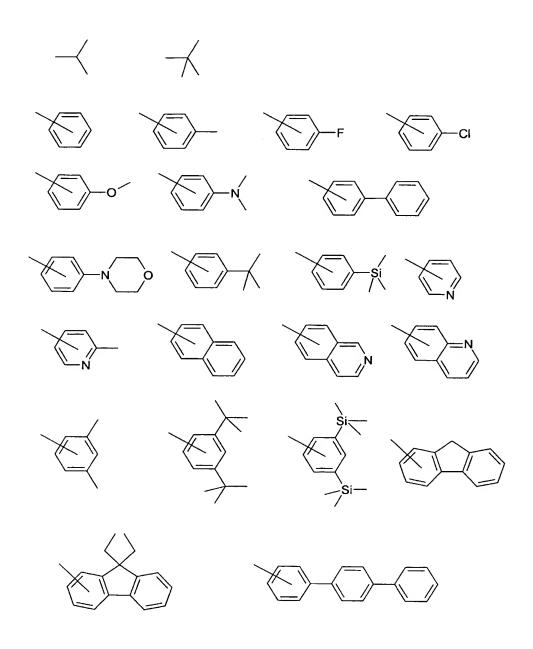
A₁ 및 A₂의 치환기가 각각 독립적으로 페닐(phenyl), 페녹시(phenoxy), 톨리옥시 (tolyoxy), 바이닐(vinyl), 알데하이드(aldehyde), 메틸(methyl), 에틸(ethyl),프로필 (propyl), 아이소프로필(i-propyl), 뷰틸(t-butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 다이페닐아미노(diphenylamino),메톡시(methoxy),에톡시(ethoxy),프로폭시(propoxy),뷰톡시(butoxy),다이메틸아미노(dimethylamino),아세테이트(acetate), 트라이메틸실릴(trimethylsilyl), 트라이페닐 실릴(triphenylsilyl), 불소 및 염소로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

 A_1 과 A_2 가 다음의 화학식 2 중 어느 하나인 유기 전계 발광 소자. 화학식 2

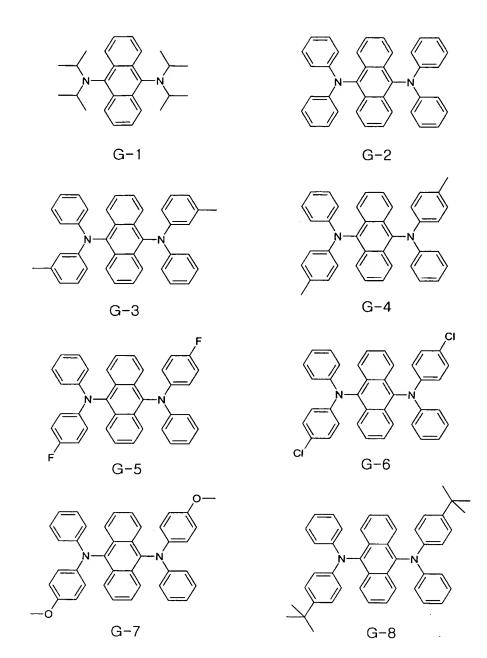


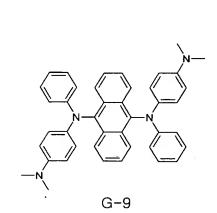


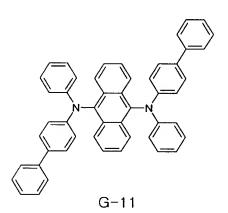
【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

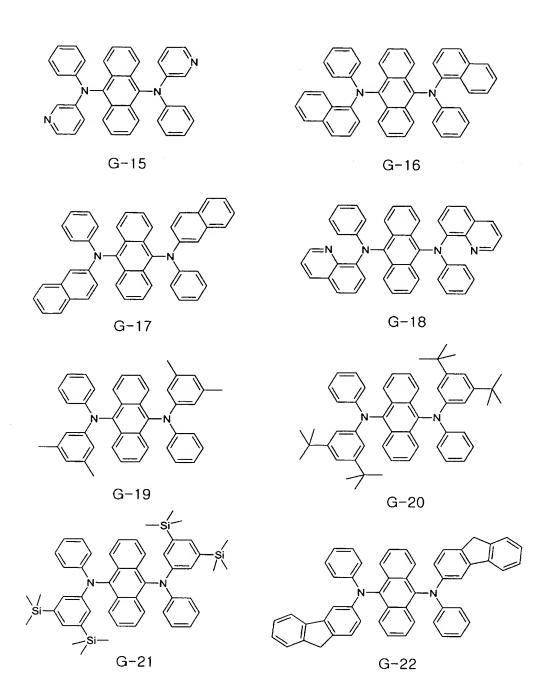
상기 녹색 발광 물질이 다음의 화학식 3 중 어느 하나인 유기 전계 발광 소자. 화학식 3







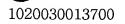
G-14

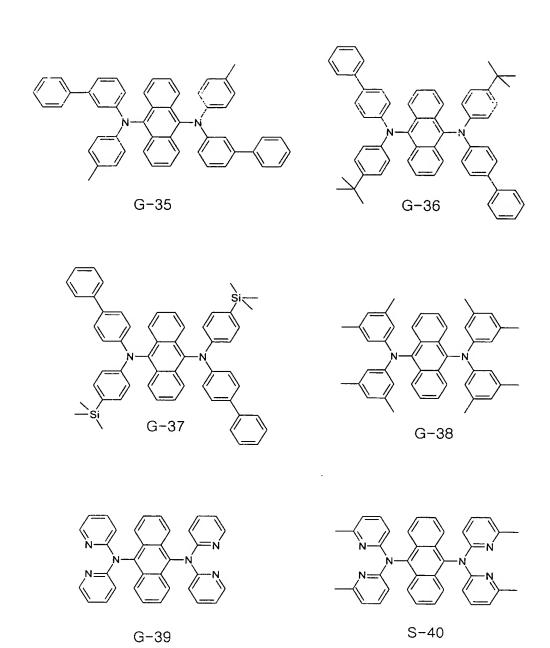






$$G-29$$
 $G-30$
 $G-30$
 $G-30$
 $G-30$
 $G-30$







$$G-41$$
 $G-42$
 $G-43$